

Mg-Mn-RE 微弧氧化陶瓷膜层耐蚀性 对比研究

李玉海 张白冰 董旭光 王 帅

(沈阳理工大学材料科学与工程学院 沈阳 110159)

摘要 利用双向脉冲电源对 Mg-Mn-RE 镁合金分别在铝酸盐、磷酸盐和硅酸盐三种电解液体系中进行微弧氧化处理, 通过扫描电镜(SEM)、X射线衍射分析(XRD)、动电位极化曲线以及交流阻抗(EIS)等检测方法对合金表面生成的陶瓷膜层的微观结构及耐蚀性进行对比研究。结果表明: 在磷酸盐和硅酸盐体系中制备的膜层虽然截面较为致密, 但膜层较薄且表层分布有明显的龟裂裂纹, 耐蚀效果改善并不理想; 而在铝酸盐体系中制备的膜层厚度可达 $7.9\ \mu\text{m}$, 结构致密且表面平整无裂纹。相比于磷酸盐和硅酸盐体系, 在铝酸盐体系中制备的陶瓷膜层具有更佳的耐蚀性能。

关键词 金属材料, Mg-Mn-RE 镁合金, 微弧氧化, 耐蚀性能

分类号 TG146.2, TG174.4

文章编号 1005-3093(2016)03-0235-06

Comparative Study on Corrosion Resistance of Micro Arc Oxidation Ceramic Coatings on Mg-Mn-RE Alloy

LI Yuhai* ZHANG Baibing DONG Xuguang WANG Shuai

(School of Materials and Science Engineering, Shenyang University and Technology, Shenyang 110159, China)

Manuscript received July 17, 2015; in revised form August 26, 2015.

*To whom correspondence should be addressed, Tel: (024)24680809, E-mail: l-y-hai@163.com

ABSTRACT A series of micro-arc oxidation (MAO) films were prepared on Mg-Mn-RE alloy by an alternating current with symmetric voltage in different alkaline solutions containing aluminate, phosphate or silicate and then the MAO films were characterized by SEM and XRD. The corrosion resistance of MAO films was evaluated by EIS potentiodynamic polarization. The results indicated that the MAO films prepared in phosphate or silicate systems have low thickness with obvious cracks, leading to poor corrosion resistance. In the contrast, the MAO films prepared in aluminate system exhibit the better corrosion resistance due to the compactness and higher surface quality, which shows a good prospect for the application.

KEY WORDS metal materials, Mg-Mn-RE magnesium alloy, micro-arc oxidation (MAO), corrosion resistance

Mg-Mn-RE 镁合金是在 Mg-Mn 镁合金的基础上发展起来的一种镁合金, 由于稀土元素的加入, 使 Mg-Mn 镁合金铸态晶粒的细化能力得到了提高^[1], 综合性能更加优异。但由于镁合金耐蚀性差等问题制约了 Mg-Mn-RE 镁合金的发展, 故对 Mg-Mn-RE 镁合金进行表面处理提高耐蚀性对于扩展其应用范围具有重要意义。

微弧氧化(MAO)具有设备、工艺简单, 镀液对环境无污染等特点, 与其他成膜技术相比, 具有成膜快、膜层质量高, 同时制备的陶瓷膜层具有膜基结合

力高、耐磨耐蚀性好以及绝缘性好等优点, 在镁合金表面改性方面具有极大的技术优势^[2, 3]。目前, 人们对镁合金微弧氧化的研究多集中在 Mg-Al、Mg-Zn 等常规镁合金, 而有关 Mg-Mn-RE 镁合金微弧氧化的研究相对较少。本文对 Mg-Mn-RE 镁合金进行微弧氧化处理并优化其工艺参数进而提高其耐蚀性能。而微弧氧化电解液的选择对膜层质量的影响至关重要, 目前常用的碱性溶液体系主要有三大类: 硅酸盐体系^[4]、磷酸盐体系^[5]及铝酸盐体系^[6]。不同电解液体系具有不同的成膜特征, 磷酸盐体系与硅酸盐体系制备的膜层厚度大, 但存在耗能大、耐蚀性不高等缺点; 铝酸盐体系起弧快, 但易发生尖端放电现象, 影响膜层的规整性。为了选出适合 Mg-Mn-

2015年7月17日收到初稿; 2015年8月26日收到修改稿。

本文联系人: 李玉海

DOI: 10.11901/1005.3093.2015.410

RE 镁合金的电解液体系, 本文首先在三种电解液体系选出各自耐蚀性最佳的成膜剂浓度, 并对不同电解液体系制备的膜层进行综合比较, 从而获得适合 Mg-Mn-RE 镁合金微弧氧化的电解液体系, 为未来发展 Mg-Mn-RE 镁合金微弧氧化处理提供技术参考。

1 实验方法

实验基体材料选用 Mg-Mn-RE 镁合金, 试件尺寸为 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 。经砂纸打磨光亮使试件表面平整无明显划痕, 为防止尖端放电影响膜层性能将试件棱角打磨圆滑。并将预处理过的试件利用去离子水和丙酮在超声波中清洗, 干燥后密封待用。

实验电源采用 WHD-300 双相脉冲电源。利用去离子水分别配置三种不同浓度的电解液体系。磷酸盐体系中成膜剂 Na_3PO_4 浓度分别为 5、10、15、20 g/L; 硅酸盐体系中成膜剂 Na_2SiO_3 分别为 5、10、15、20 g/L; 铝酸盐体系中成膜剂 NaAlO_2 浓度分别为 5、10、15、20 g/L, 以上电解液体系中导电剂 NaOH 浓度均为 4 g/L。工艺参数为正向电压 300 V、负向电压 60 V, 氧化时间为 10 min, 以镁合金为阳极, 不锈钢板为阴极进行微弧氧化实验。实验过程中保证溶液温度在 $20^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ 之间。

微弧氧化处理后, 采用 S-3400N 扫描电子显微镜观察陶瓷膜表面与截面形貌; 用理学 Ultima IV 型 X 射线衍射仪分析检测氧化膜物相组成。耐蚀性的评价采用全浸腐蚀实验和电化学分析, 其中全浸腐蚀实验按照 JB/T6073-92 标准进行, 以 3.5% NaCl 溶液为检验溶液, 密封完全浸泡 120 h, 取出后用超声波清洗表面留下的残余液并吹干称量, 计算其腐蚀速率; 电化学分析利用 CHI 660d 型电化学工作站分析膜层的 Tafel 极化曲线和交流阻抗来评价其耐蚀性能。测试使用三电极体系, 其中辅助电极为 213 型铂电极, 参比电极为 232 型饱和甘汞电极(SCE)。测试溶液为用去离子水配制的 3.5% NaCl 溶液。

2 结果与讨论

2.1 电解液体系浓度的选择

图 1 分别为不同浓度各电解液体系制备的陶瓷膜层与基体的 Tafel 极化曲线。由于镁合金为活性溶解材料, 故对其耐蚀性进行评价时, 首要参数为腐蚀电流密度 I_{corr} , 腐蚀电流密度越小耐蚀性越好。由图可以看出镁合金经微弧氧化处理后, 腐蚀电流密度与基体相比得到不同程度的降低, 说明微弧氧化处理可以显著提高耐蚀性能。如图 1a 所示铝酸盐体系中随 NaAlO_2 浓度由 5、10、15、20 g/L 依次递

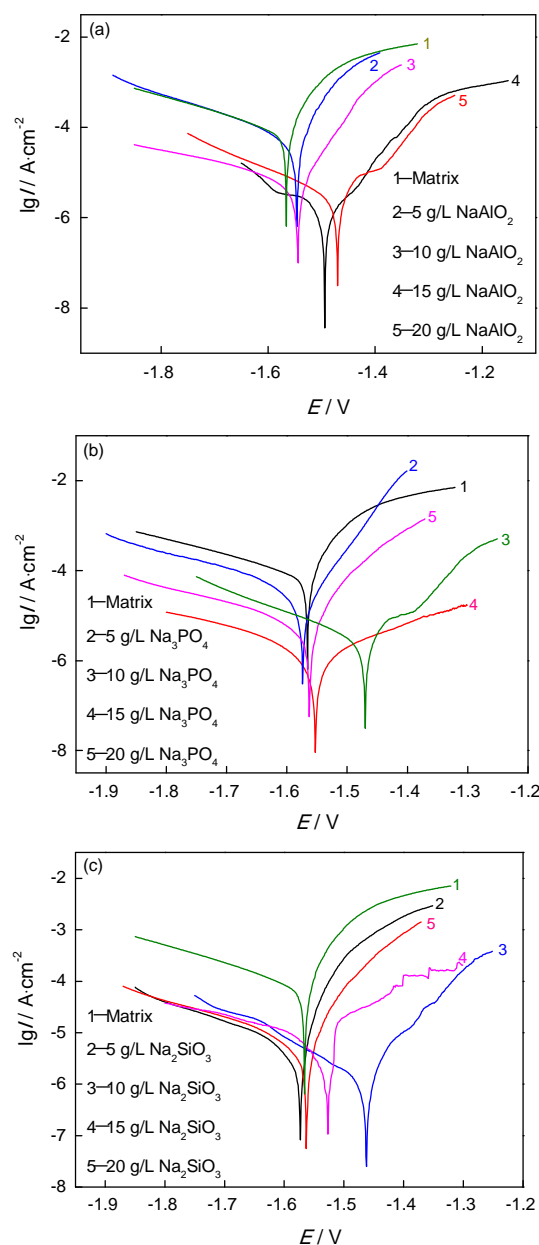


图 1 各电解液体系陶瓷膜层与镁合金基体的 Tafel 极化曲线

Fig.1 Polarization curves of ceramic coatings obtained by MAO in different electrolyte systems and magnesium alloy substrate (a) NaAlO_2 system; (b) Na_3PO_4 system; (c) Na_2SiO_3 system

增, 腐蚀电流密度也随之减小, 并在 NaAlO_2 浓度为 15 g/L 时达到最小, 说明当铝酸盐体系中 NaAlO_2 浓度为 15 g/L 时陶瓷膜层的腐蚀速率最小, 耐蚀性最好, 故将铝酸盐体系中 NaAlO_2 浓度定为 15 g/L; 磷酸盐体系中 Na_3PO_4 浓度为 15 g/L 时, 腐蚀电流密度达到最小值, 故将磷酸盐体系中 Na_3PO_4 浓度定为 15 g/L; 硅酸盐体系中 Na_2SiO_3 的浓度为 10 g/L 时腐蚀电流密度最小, 将硅酸盐体系中 Na_2SiO_3 的浓度定为 10 g/L。以上电解液体系中导电剂 NaOH 浓度均为 4 g/L。

2.2 不同电解液体系膜层的微观组织结构

根据 Tafel 极化曲线结果, 分别对铝酸盐体系 (15 g/L NaAlO_2 , 4 g/L NaOH)、磷酸盐体系 (15 g/L Na_3PO_4 , 4 g/L NaOH) 和硅酸盐体系 (10 g/L Na_2SiO_3 , 4 g/L NaOH) 制备的膜层进行微观结构分析, 对比三种电解液体系制备的膜层组织结构差异。

如图 2 所示, 三种电解液制备的膜层表面形貌不同, 但均分布有大小不一的微孔, 这些微孔是电解液与镁合金基体反应的通道, 同时也是反应产生的熔融态氧化物喷发出的通道, 在微弧的高温作用下, 陶瓷层以这些微孔为中心, 通过生成的氧化物不断熔化, 迅速凝固并相互结合形成多孔的氧化膜层^[7]。在处理时间相同的情况下, 铝酸盐体系制备的膜层表面微孔分布相对均匀, 颗粒间呈网状结合使得膜层致密没有明显的微观缺陷; 磷酸盐体系制备的膜层表面微孔小且数量多, 膜层表面出现龟裂使致密性下降; 硅酸盐体系制备的膜层孔径较大且分布不均, 颗粒向上凸起覆盖生长, 使得表面凹凸不平且出现龟裂现象。磷酸盐体系与硅酸盐体系制备的膜层表

面出现龟裂, 是由于反应时熔融物凝固过程中的体积发生了收缩而产生了应力, 从而产生了以孔为裂纹源的微裂纹发生龟裂。这些微裂纹的存在为腐蚀介质中的 Cl^- 提供了进入的通道, 使膜层易发生腐蚀, 故膜层越致密, 微孔裂纹等缺陷尺寸越小且数量越少, 膜层的耐蚀性越好^[8]。因此由微观表面形貌分析可知, 铝酸盐体系制备的膜层相对致密且没有裂纹, 腐蚀介质不能通过裂纹进入膜层中, 耐蚀性能应比其它两种体系制备的膜层为好。

图 3 为不同电解液体系制备的膜层截面形貌。一般来说, 微弧氧化陶瓷膜层都具有过渡层、致密层、疏松层典型的三层结构^[9]。但由于基体材料、电解液体系组成以及电参数等实验条件的不同, 三层结构所占的体积百分比也不同。由图 3 所示, 本实验三组电解液体系制备的膜层疏松层较薄, 且疏松层上分布的孔洞及裂纹并没有贯穿膜层, 致密层与过渡层所占比例较大, 这有利于提高陶瓷膜的耐蚀性。其中铝酸盐体系制备的膜层厚度相对较大为 $7.9\ \mu\text{m}$, 其次为硅酸盐体系制备的膜层厚度为 $5.6\ \mu\text{m}$ 、磷酸盐

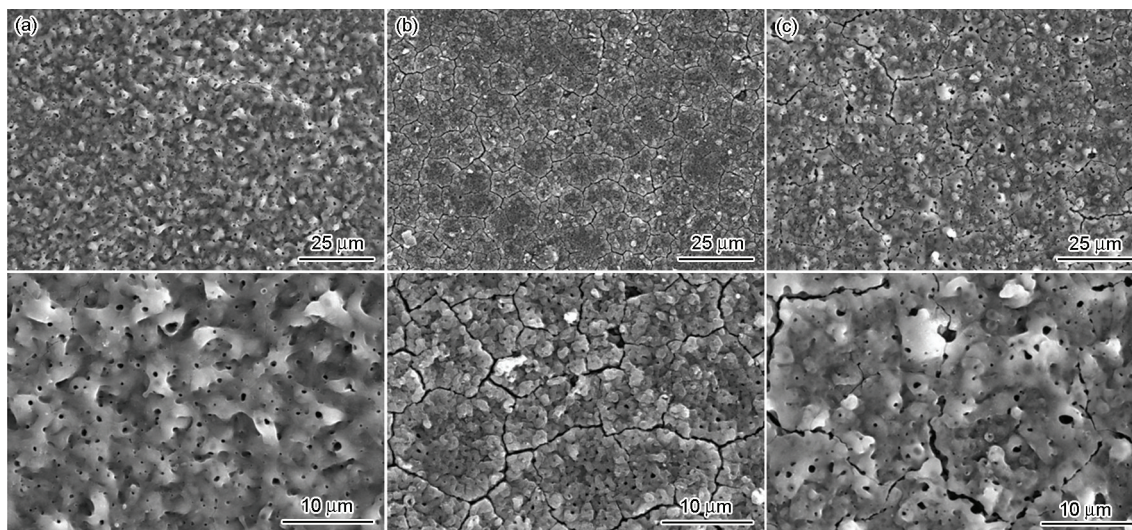


图 2 不同电解液体系陶瓷膜层表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of ceramic coatings prepared by MAO in different electrolyte systems. (a) NaAlO_2 system; (b) Na_3PO_4 system; (c) Na_2SiO_3 system

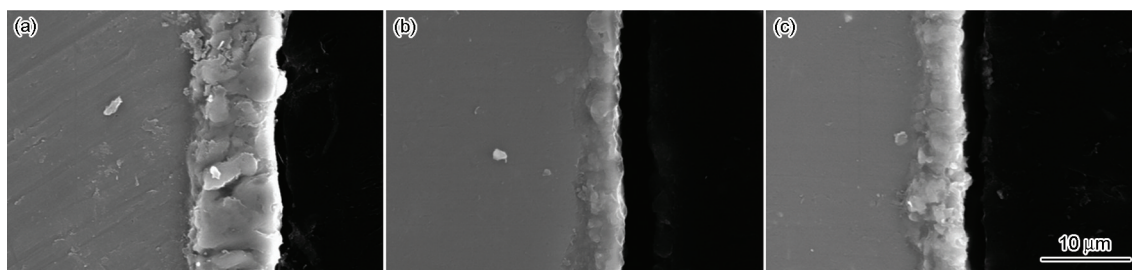


图 3 不同电解液体系陶瓷膜层的截面形貌

Fig.3 The section morphologies of ceramic coatings prepared by MAO in different electrolyte systems. (a) NaAlO_2 system; (b) Na_3PO_4 system; (c) Na_2SiO_3 system

体系制备的膜层厚度为 $4.3\ \mu\text{m}$ 。从截面微观组织结构来看, 铝酸盐体系制备的膜层厚度大, 致密层比例高且没有贯通的孔洞, 耐蚀性应为最好。

图4为不同体系制备的膜层的XRD图谱。由图谱分析可知, 铝酸盐体系制备的膜层相组成主要为 MgO 和 MgAl_2O_4 。尖晶石相 MgAl_2O_4 由电解液中的 AlO_2^- 在反应过程中分离的 Al_2O_3 与膜层中的 MgO 在高温下烧结而成^[10]。 MgAl_2O_4 可以提高膜层的致密性与耐高温腐蚀能力, 是其它含铝元素的镁合金微弧氧化处理后膜层耐蚀性提高的主要原因; 磷酸

盐体系中由于电解液中的P元素不形成晶相, 而是以非晶相物质沉积在膜层中, 故膜层相组成主要是 MgO ; 硅酸盐体系制备的膜层主体相为 MgO 与 Mg_2SiO_4 , Mg_2SiO_4 耐磨耐蚀的特点对膜层的耐蚀性有所改善。结合组织结构分析可知, 铝酸盐体系制备的膜层中 MgAl_2O_4 相的出现, 对于陶瓷膜层厚度的提高, 膜层致密性的改善有重要意义。

2.3 不同电解液体系膜层的耐蚀性比较

图5为三种电解液体系制备的膜层和基体的Tafel极化曲线。表1为Tafel极化曲线拟合数据。表中 E_{corr} 和 I_{corr} 分别为腐蚀电位和腐蚀电流密度。 b_a 、 b_c 为阳、阴极Tafel斜率, R_p 为极化电阻。由拟合数据可知, 镁合金基体的腐蚀电位为 $-1.57\ \text{V}$, 而经微弧氧化处理后膜层的腐蚀电位与基体相比均有不同程度的提高, 从热力学角度来看, 经微弧氧化处理后的试件与基体相比腐蚀倾向明显降低; 镁合金基体的腐蚀电流密度为 $1.775 \times 10^{-4}\ \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 经微弧氧化处理后膜层的腐蚀电流密度与基体相比均有不同程度的降低。其中铝酸盐体系制备的膜层腐蚀电流密度最小, 与基体相比降低了两个数量级。从动力学角度来看, 腐蚀电流密度越小, 说明膜层在腐蚀介质中腐蚀速率越慢, 耐蚀性越好。故由Tafel极化曲线及拟合数据可知, 铝酸盐体系制备的膜层具有更好的耐蚀性。

图6为三种电解液体系制备的膜层和基体的电化学阻抗图。阻抗谱中的高频容抗弧代表膜层耐蚀性的优劣, 容抗弧半径越大, 说明涂层电阻越大, 腐蚀介质越难通过涂层到达基体界面, 膜层耐蚀性越好, 从而有效的保护镁合金基体。由图可知, 不同电解液体系制备的膜层容抗弧半径大小不一, 相比于基体, 铝酸盐体系制备的膜层的高频容抗弧半径最

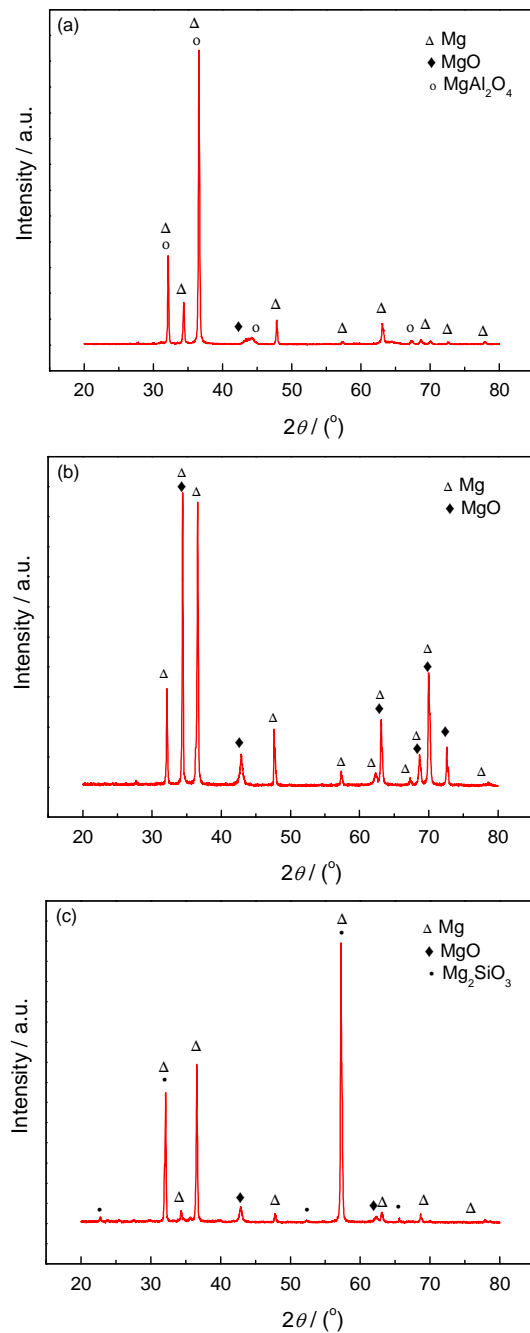


图4 不同电解液体系陶瓷膜层的XRD图谱

Fig.4 XRD spectra of ceramic coatings prepared by MAO in different electrolyte systems. (a) NaAlO_2 system; (b) Na_3PO_4 system; (c) Na_2SiO_3 system

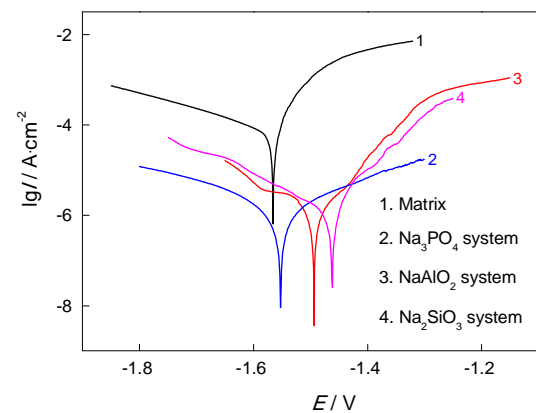


图5 不同电解液体系中所制备的陶瓷膜层与镁合金基体的Tafel极化曲线

Fig.5 Polarization curves of magnesium alloy substrate and ceramic coatings prepared by MAO in different electrolyte systems

表 1 Tafel 极化曲线拟合数据
Table 1 Fitted data of Tafel polarization cuves

No.	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	b_a/mV	b_c/mV	$R_p/\Omega\cdot\text{cm}^2$
Substrate	-1.57	1.775×10^{-4}	4.129	8.699	1.91×10^2
Coating / Na_3PO_4 system	-1.56	1.459×10^{-6}	6.578	16.660	1.37×10^4
Coating / NaAlO_2 system	-1.49	1.362×10^{-6}	5.344	5.248	2.75×10^4
Coating / Na_2SiO_3 system	-1.46	1.781×10^{-6}	6.213	12.136	1.33×10^4

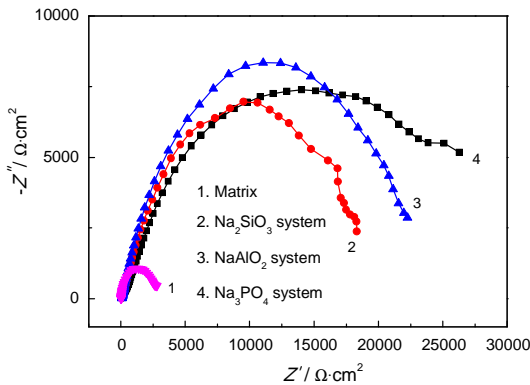


图 6 不同电解液体系与镁合金基体的 EIS 交流阻抗图谱
Fig.6 EIS impedance patterns of magnesium alloy substrate and three ceramic coatings

大, 阻抗值比基体提高了约两个数量级, 说明经铝酸盐体系微弧氧化处理后的镁合金在 NaCl 溶液中的阴极过程受到了很强的扩散阻滞作用, 故耐蚀性最佳, 这与 Tafel 极化曲线结论一致。

由不同电解液体系制备的膜层与基体在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 120 h 后的腐蚀速率计算结果可知, 基体的腐蚀速率为 $157.12\text{ mg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, 铝酸盐体系制备的膜层腐蚀速率仅为 $8.60\text{ mg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, 与基体相比大大降低, 说明铝酸盐体系制备的膜层具有更好的耐蚀性能, 这与电化学分析得出的结论一致。对不同电解液体系陶瓷膜层与基体材料浸泡 120 h 后的宏观形貌观察, 发现基体表面失去金属光泽并出现严重的腐蚀; 铝酸盐体系制备的膜层与浸泡前相比没有明显的变化; 磷酸盐体系制备的膜层经浸泡实验后表面出现很多点蚀坑, 这是由于腐蚀介质通过膜层表面的裂纹进入膜层中使其遭到破坏; 硅酸盐体系制备的膜层经浸泡实验后表面颜色变深, 很多位置出现点蚀, 说明膜层已经开始被破坏。由膜层的耐蚀性与微观组织结构综合分析可知, 铝酸盐体系制备的膜层中 MgAl_2O_4 相不仅对膜层的厚度、致密性改善明显, 而且对膜层耐蚀性的提高起到极大的作用。结果表明铝酸盐体系 (15 g/L NaAlO_2 , 4 g/L NaOH) 更适用于 Mg-Mn-RE 镁合金微弧氧化处理。

3 结 论

1. 铝酸盐体系制备的膜层表面平整致密且膜层较厚, 而磷酸盐体系和硅酸盐体系制备的膜层表面分布有明显的裂纹, 膜层较薄。
2. 微弧氧化处理可以提高 Mg-Mn-RE 镁合金耐蚀性, 其中铝酸盐体系制备的膜层相较于基体, 腐蚀电位增大, 腐蚀电流密度降低了两个数量级, 交流阻抗值提高了两个数量级, 腐蚀速率最小, 耐蚀性最好。
3. 铝酸盐体系制备的膜层中的 MgAl_2O_4 相可以改善膜层厚度、致密性以及耐蚀性, 故铝酸盐体系最适合 Mg-Mn-RE 镁合金微弧氧化处理。

参 考 文 献

- 1 YU Gang, LIU Yuelong, LI Ying, YE Liyuan, GUO Xiaohua, ZHAO Liang, Corrosion and protection of magnesium alloys, The Chinese Journal of Nonferrous Metals, **12**(6), 1088(2002)
(余 刚, 刘跃龙, 李 瑛, 叶立元, 郭小华, 赵 亮, Mg 合金的腐蚀与防护, 中国有色金属学报, **12**(6), 1088(2002))
- 2 Liang Jun, Guo Baogang, Tian Jun, Effects of NaAlO_2 on structure and corrosion resistance of micro-arc oxidation coatings formed on AM60B magnesium alloy in phosphate-KOH electrolyte, Surface & Coatings Technology, **199**(2), 121(2005)
- 3 Hsien T C, Chinghung Hsiao, Long H Y, Micro-arc oxidation of β -titanium alloy: Structural characterization and osteoblast compatibility, Surface & Coatings Technology, **43**(6), 1(2009)
- 4 GUO Hongfei, AN Maozhong, XU Shen, HUO Huibin, Effect of operating condition on corrosion resistance of ceramic coatings formed on magnesium alloys by micro-arc oxidation, Journal of Materials Engineering, (3), 29(2006)
(郭洪飞, 安茂忠, 徐 莘, 霍慧彬, 镁合金微弧氧化工艺条件对陶瓷膜耐蚀性的影响, 材料工程, (3), 29(2006))
- 5 Timoshenko A V, Magurova Y V, Investigation of plasma electrolytic oxidation processes of magnesium alloy MA2-1 under pulse polarisation modes, Surface & Coatings Technology, **199**(2-3), 135 (2005)
- 6 Oscar K, Danny W, Anodizing of pure magnesium in KOH-aluminate solutions under sparking, J. Electrochem. Soc., **146**(5), 1751 (1999)
- 7 HAO Jianmin, CHEN Hong, ZHANG Rongjun, JIANG Bailing, Corrosion resistance of magnesium alloy micro-arc oxidization ce-

- ramic coating, The Chinese Journal of Nonferrous Metals, **13**(4), 988(2003)
(郝建民, 陈 宏, 张荣军, 蒋百灵, 镁合金微弧氧化陶瓷层的耐蚀性, 中国有色金属学报, **13**(4), 988(2003))
- 8 LU Sheng, XU Rongyuan, CHEN Jing, HOU Zhidan, WANG Zexin, TANG Li, Optimization of silicate electrolyte for micro-arc oxidation and characteristic of coating fabricated on ZK60 magnesium alloy, The Chinese Journal of Nonferrous Metals, **20**(10), 1873 (2010)
(芦 笙, 徐荣远, 陈 静, 侯志丹, 王泽鑫, 汤 莉, ZK60 镁合金微弧氧化硅酸盐电解液的优化及膜层特性, 中国有色金属学报, **20**(10), 1873(2010))
- 9 ZHANG Qin, LI Yuhai, LIU Xin, Properties of ZrO_2/TiO_2 composite ceramic coating on TC4 titanium alloy, Transactions of Materials and Heat Treatment, **35**(9), 201(2014)
(张 勤, 李玉海, 刘 馨, TC4 钛合金表面 ZrO_2/TiO_2 复合陶瓷膜的性能, 材料热处理学报, **35**(9), 201(2014))
- 10 ZHANG Xingye, The synthesis and practise of magnesia-alumina spinel, Shandong Metallurgy, **18**(4), 11(1996)
(张兴业, 镁铝尖晶石的合成与应用, 山东冶金, **18**(4), 11(1996))